

На правах рукописи

Шахов Александр Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТАЛЛИЯ И СВИНЦА,
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань — 2007

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Силкин Николай Иванович.

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор
Аминов Линар Кашифович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Голенищев-Кутузов Вадим Алексеевич

доктор физико-математических наук,
профессор
Низамутдинов Назым Минсафович.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Защита состоится 31 мая 2007 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина: 420008, Казань ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2007 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета

Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Активированные кристаллы находят все большее применение в науке и технике. Благодаря высокой симметрии кристаллы типа перовскита ABX_3 ($A=Me^+$, $B=Me^{2+}$, $X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) являются хорошими модельными объектами для исследования магнитных и оптических свойств, динамики кристаллической решетки, различных механизмов электронно-колебательных, обменных, сверхтонких взаимодействий.

Большое количество разнообразных галоидных перовскитов открывает возможности активации их различными примесями: ионами редкоземельных и переходных металлов, ртутеподобными ионами. Соответственно широк и круг явлений, которые можно исследовать в таких объектах.

Фторидные кристаллы со структурой перовскита обладают широкой областью оптической прозрачности, высокой радиационной стойкостью, они негигроскопичны; технология выращивания кристаллов позволяет получать образцы высокого оптического качества. Эти свойства обуславливают их широкое практическое применение.

Кристаллы фторидов со структурой перовскита используются в качестве активных сред твердотельных перестраиваемых лазеров видимого и ИК-диапазона, например, $KZnF_3$, активированный ионами Cr^{3+} [1]; в сцинтилляторах, например, $LiBaF_3$, активированный ионами Ce^{3+} [2].

Экспериментальные и теоретические исследования фторидов со структурой перовскита, активированных ртутеподобными ионами (такими, как Tl^+ , Pb^{2+}), представляют значительный интерес для создания новых эффективных сцинтилляторов, оценки перспективности создания перестраиваемых твердотельных лазеров в УФ диапазоне спектра. Эти исследования соответствуют задачам Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы" - "Индустрия наносистем и материалы".

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17396, № 98-02-18037) и грантов научно-образовательного центра КГУ REC-007.

Цель работы

- экспериментальное исследование кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ методами оптической и ЭПР спектроскопии;
- построение моделей примесных центров ионов таллия и свинца в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$;
- определение структуры энергетических уровней примесных центров и параметров электронно-колебательного взаимодействия в основном и возбужденном состояниях.

Научная новизна

1. Исследованы оптические спектры поглощения и люминесценции кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$.
2. Исследованы спектры ЭПР кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}$.
3. Построены модели примесных центров ионов таллия и свинца в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$.
4. Определены параметры электронно-колебательного взаимодействия в основном и возбужденном состояниях этих центров.

Научная и практическая ценность работы

1. Определены спектрально-кинетические характеристики фторидных кристаллов со структурой перовскита $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ в диапазоне энергий 1.4 – 6.6 эВ при температурах 10 – 300 К;
2. Предложена структурная модель примесных центров в кристаллах $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ и построены схемы энергетических

уровней, позволившие удовлетворительно описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также ряд кинетических характеристик.

3. Установлено, что в наблюдаемых спектрах люминесценции кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ наблюдается запрещенный переход $^3\Gamma_{1u} \rightarrow ^1\Gamma_{1g}$. При низких температурах в первых двух кристаллах этот переход наблюдается в виде бесфононной линии.

4. Определено, что при выращивании кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ методом Бриджмена-Стокбаргера свинец в качестве примеси входит в кристалл в количестве не превышающем 30% от концентрации ионов в исходной шихте.

5. На основании исследованных спектрально-кинетических характеристик кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ можно предположить, что ионы Tl^+ и Pb^{2+} могут быть использованы для сенсibilизации люминофоров, активированных редкоземельными ионами.

Результаты работы могут быть использованы при создании и изучении материалов для квантовой электроники и ядерной физики.

На защиту выносятся

- результаты экспериментальных исследований кристаллов со структурой перовскита $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ методами оптической и ЭПР спектроскопии при температурах 10 – 300 К.
- модели центров и схемы уровней энергии кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$.

Апробация работы

Основные результаты работы представлялись на Всероссийских и университетских конференциях: VI молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2002), VIII молодежная научная школа “Когерентная оптика и оптическая спектроскопия” (Казань, 2004), XII Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных

ионами редкоземельных и переходных металлов (Екатеринбург, 2004); конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2003, 2004, 2005), итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (Казань, 2002, 2006), юбилейной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2004).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 3 статьях в международных научных журналах, 2 трудах и 5 тезисах докладов вышеперечисленных конференций.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, включая 39 рисунков, 4 таблицы и 2 приложения.

Личный вклад автора в совместных публикациях заключается в следующем:

- Участие в постановке задач и определении экспериментальных методов их решения.
- Проведение экспериментальных исследований методами оптической спектроскопии.
- Участие в проведении исследований методами ЭПР - спектроскопии.
- Анализ и обсуждение результатов, компьютерное моделирование, участие в написании статей.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснованы актуальность проблемы, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава представляет собой обзор публикаций, посвященных исследованию кристаллов, активированных s^2 -ионами, методами оптической спектроскопии; существующих моделей и теоретических подходов для описания спектральных и динамических характеристик примесных центров. При достаточно низких концентрациях активатора, около 10^{-2} ат. %, в спектре поглощения кристалла наблюдаются четыре характерные полосы, которые обозначаются А, В, С и D в порядке увеличения энергии (рис. 1) [3].

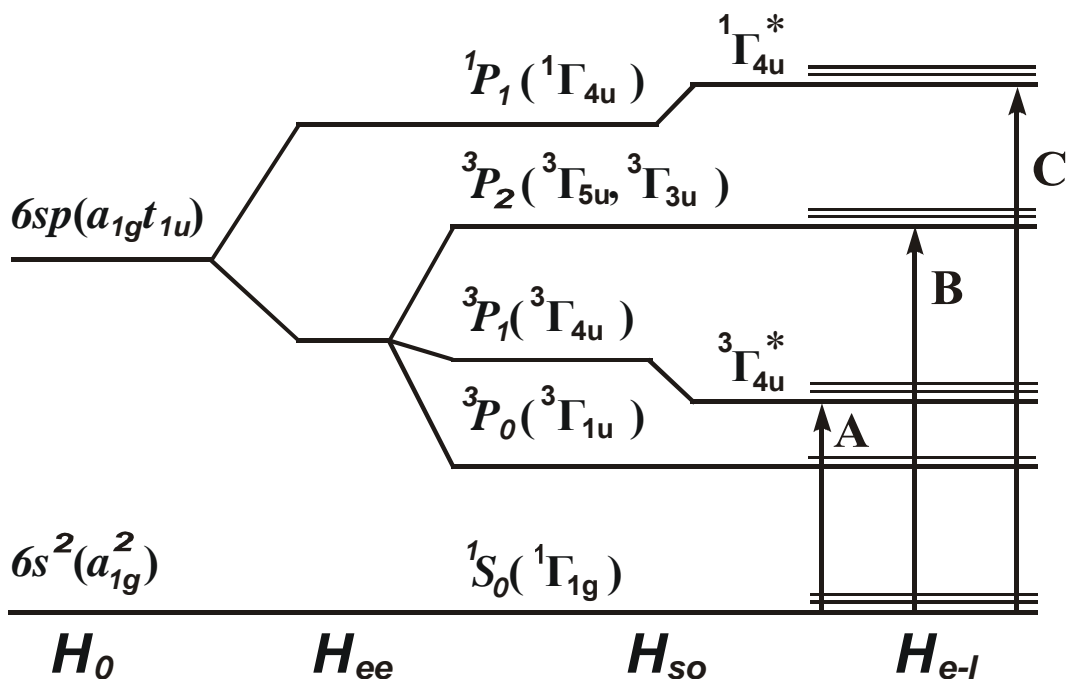


Рис. 1. Схема энергетических уровней основной $6s^2$ и возбужденной $6sp$ электронных конфигураций иона Tl^+ в кубическом кристаллическом поле. Вертикальными линиями обозначены переходы, соответствующие наблюдаемым полосам поглощения ($^3\Gamma_{4u}^*$ и $^1\Gamma_{4u}^*$ обозначены положения уровней при учете спин-орбитального взаимодействия во втором порядке теории возмущений – так называемый эффект “отталкивания” уровней).

Д полосу обычно связывают с возмущением зонных состояний кристалла из-за наличия примеси (сдвиг границы фундаментального поглощения). Для фторидных кристаллов со структурой флюорита и перовскита В, С и D полосы поглощения находятся в вакуумной ультрафиолетовой области спектра [4, 5]. В

настоящей работе были исследованы процессы поглощения и люминесценции в диапазоне энергий 6.7 – 1.4 эВ (А полоса).

Вторая глава посвящена описанию методики подготовки образцов для исследований и экспериментальных установок, использовавшихся в настоящей работе. Описаны условия, необходимые для получения образцов высокого оптического качества. Концентрация примесных ионов определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа, качество кристаллов контролировалось методом рентгеноструктурного анализа.

Измерения спектров поглощения в диапазоне 6.7 – 1.4 эВ ($54000 - 11000 \text{ см}^{-1}$) проводились на двухлучевом спектрофотометре Specord-M40. Спектры люминесценции и возбуждения измерялись на автоматизированной экспериментальной установке, собранной на базе монохроматоров МДР-6 и МДР-23 в каналах возбуждения и регистрации, соответственно. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой высокого давления ДКсЭл-1000, регистрация – охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Измерения кинетики люминесценции проводились при помощи многоканального счетчика одноэлектронных импульсов; максимальная частота выборок была равна 1 МГц, “мертвое время” системы составляло 400 нс. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой ДКсШ-150, работающей в импульсном режиме (длительность импульса ~ 30 нс). Для исследования температурных зависимостей оптических спектров в диапазоне температур 4.2 – 300 К использовался оптический криостат CF-1204 фирмы Oxford Instruments.

Спектральное разделение полос люминесценции с различными временами затухания осуществлялось по фазочувствительной методике.

Измерения спектров ЭПР проводились на ЭПР-спектрометре X-диапазона Bruker- ESP300. Для температурных исследований использовалось криогенное оборудование фирмы Oxford Instruments ESR-900. Ориентация монокристаллических образцов для исследований методом ЭПР производилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, точность ориентации составляла $\pm 2^\circ$.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований методами оптической и ЭПР – спектроскопии кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$. Одинаковая валентность ионов Tl^+ и K^+ и близость их ионных радиусов [6] позволяют предположить, что примесные ионы Tl^+ в кристаллах KMgF_3 и KZnF_3 замещают ионы K^+ . Это предположение было подтверждено анализом суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Tl^{2+} в облученных кристаллах $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$. Таким образом, было однозначно установлено, что ионы таллия в процессе выращивания кристаллов занимают позицию ионов калия с правильным кубооктаэдрическим окружением из ионов фтора.

Для кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ в спектре поглощения наблюдалась характерная для иона Tl^+ А полоса поглощения. В спектре люминесценции при возбуждении в А полосу поглощения наблюдалась широкая интенсивная полоса, которая имеет плечо (полоса A_1) со стороны больших длин волн (рис. 2).

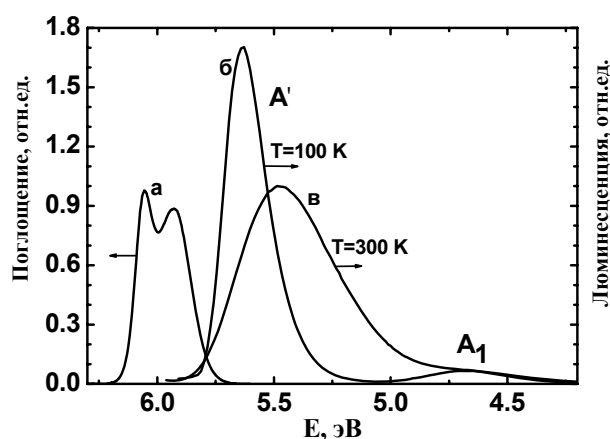


Рис. 2. Спектры поглощения (а, $T = 300$ K) и люминесценции (б, $T=100$ K; в, $T=300$ K) кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$

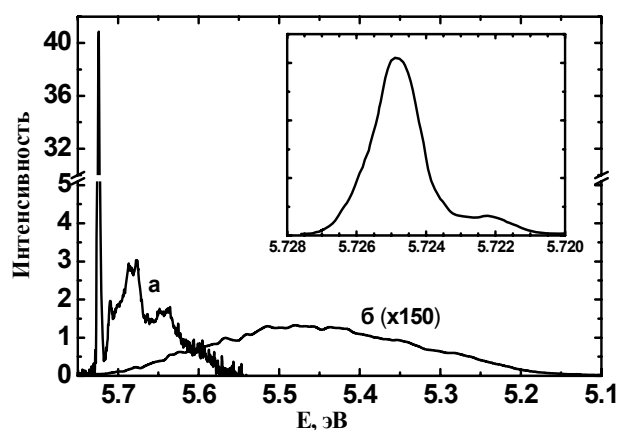


Рис. 3. Спектр люминесценции кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ при $T = 10$ K (а); спектр быстрой, A' , компоненты люминесценции (б), интенсивность увеличена в 150 раз. На вставке представлена структура спектра в области бесфононной линии

Показано, что интенсивная полоса люминесценции обусловлена перекрытием полос, отвечающих двум излучательным переходам: разрешенному в электрическом дипольном приближении переходу

$|^3\Gamma_{4u}^* \rightarrow |^1\Gamma_{1g} \rangle$ (A') и слабо разрешенному переходу с метастабильного состояния $|^3\Gamma_{1u} \rangle \rightarrow |^1\Gamma_{1g} \rangle$ (A''). Это приводит к сильной температурной зависимости спектра люминесценции. В области температур $T < 70$ К наблюдается бесфононная линия (рис. 3), обусловленная переходами с метастабильного состояния. Полоса люминесценции (A' + A'') обусловлена одиночными ионами Tl^+ – регулярным типом примесных центров. Соотношения интенсивностей A_1 полосы люминесценции и (A' + A'') полосы существенно меняется в различных образцах, однако, какой-либо регулярной зависимости соотношения интенсивностей от концентрации ионов Tl^+ не наблюдалось, следовательно, A_1 полосу люминесценции нельзя отнести к димерным центрам $(Tl^+)_2$ [7]. Предложено, что A_1 полоса обусловлена нерегулярными “дефектными” центрами ионов Tl^+ .

Кинетика люминесценции представляет собой суперпозицию компонент, “быстрой” и “медленной”, называемых так согласно общепринятой терминологии [8, 9]. Обе компоненты соответствуют A' и A'' переходам. Времена жизни этих компонент сильно зависят от температуры. Соответствующие аналитические выражения, описывающие температурную зависимость кинетики люминесценции, могут быть получены в рамках трехуровневой модели с участием состояний $^1\Gamma_{1g}$, $^3\Gamma_{1u}$ и $^3\Gamma_{4u}^*$ (см. рис. 4), где k_1 и k_2 – вероятности излучательных переходов из состояний 1 и 2, соответственно, k_{21} – вероятность безызлучательного перехода $2 \rightarrow 1$.

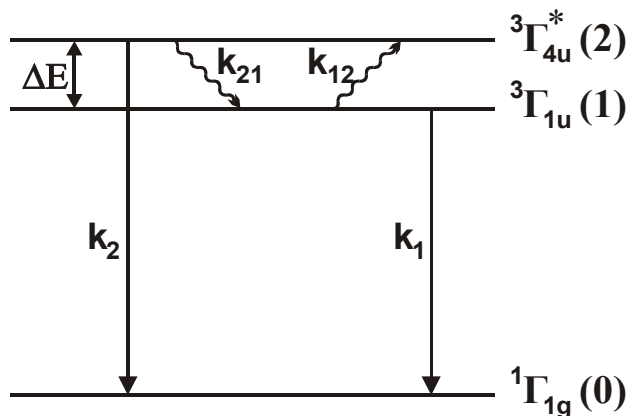


Рис. 4. Трехуровневая модель A-люминесценции [8]

Если выполняется условие $k_{21} \gg k_2$ (это условие всегда выполняется в области высоких температур), то температурная зависимость времени жизни медленной компоненты хорошо описывается следующим приближенным соотношением [8]:

$$\tau_s^{-1} = \frac{k_1 + gk_2 \exp(-\Delta E / kT)}{1 + g \exp(-\Delta E / kT)}, \quad (1)$$

где g - отношение кратностей вырождения уровней 2 и 1 (в рассматриваемом случае $g=2$). Излучательный переход из метастабильного состояния 1 (рис. 4) запрещен в электрическом дипольном приближении. Данный переход частично разрешается некоторыми слабыми взаимодействиями (сверхтонкое взаимодействие и механизмы с участием фононов; см. ниже). Уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные результаты, если учесть наличие для вероятности k_1 температурной зависимости, которая может быть объяснена частичным разрешением перехода из состояния 1 за счет взаимодействия с либрационными колебаниями кластера $[TiF_{12}]$ симметрии Γ_{4g} , в виде [10]:

$$k_1 = k_{10} + k_{1d} \coth(\eta\Omega / 2kT), \quad (2)$$

где Ω – частота колебания, k_{1d} – динамический вклад в вероятность перехода при $T \rightarrow 0$ К. Значения параметров, полученные при аппроксимации экспериментальных данных выражением (1) с учетом (2), приведены в табл. 1.

Параметры k_{10} и k_{1d} определяются с большой погрешностью, поэтому в таблице приведена только сумма ($k_{10} + k_{1d}$). Значение $K = k_{21}(T = 0)$ в табл. 1 получено из низкотемпературного предела отношения интегральных интенсивностей A' и A'' полос:

$$I_{A'} / I_{A''} = k_2 / k_{21} = k_2 / K. \quad (3)$$

Вероятность k_{10} для A_1 полосы люминесценции значительно больше, чем для $(A' + A'')$ полосы и динамическим вкладом можно пренебречь ($k_{ld} = 0$); полученные значения параметров для A_1 полосы также приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры трехуровневой модели, полученные из температурных зависимостей времен жизни медленных компонент $(A' + A'')$ и A_1 полос люминесценции кристалла $KZnF_3:Ti^{+}$

Параметр	$(A' + A'')$	A_1
$k_{10} + k_{ld}, c^{-1}$	86 ± 1	1170 ± 20
k_2, c^{-1}	$(6.1 \pm 0.1) \times 10^7$	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^6$
$\Delta E, \text{мэВ}$	147.2 ± 0.5	37.5 ± 0.5
$\eta\Omega, \text{мэВ}$	7.4 ± 2.2	
K, c^{-1}	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^9$	

Для описания спектрально-кинетических характеристик кристаллов $KZnF_3:Ti^{+}$ была использована кластерная модель, в рамках которой в качестве центра люминесценции рассматривается комплекс $[TiF_{12}]$, находящийся в электростатическом поле остальной части кристалла.

Микроскопическая модель центров ионов Ti^{+}

Модельный гамильтониан имеет вид:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{e-l}, \quad (4)$$

где H_0 соответствует одноэлектронному приближению для кубической квазимолекулы (комплекса), включающей примесный ион и его ближайшее окружение, H_{ee} описывает кулоновское отталкивание электронов, H_{so} - спин-орбитальное взаимодействие. Кинетическая энергия ядер в (4) опущена (адиабатическое приближение). Слагаемое H_{e-l} включает электронно-колебательное взаимодействие и упругую энергию:

$$H_{e-l} = \sum V_i Q_i + \sum a_i Q_i^2. \quad (5)$$

Здесь Q_i представляют собой линейные комбинации смещений ядер из положений равновесия, преобразующиеся согласно неприводимым представлениям Γ_{1g} , Γ_{3g} , Γ_{5g} кубической группы O_h . Ограничение этими представлениями, обусловлено тем, что лишь электронные операторы (V_i) с соответствующими свойствами симметрии имеют отличные от нуля матричные элементы на s - и p -состояниях электронов. Для квазимолекулы вида $[TiF_{12}]$ $Q_1(\Gamma_{1g})$; $Q_2, Q_3(\Gamma_{3g})$; $Q_4, Q_5, Q_6(\Gamma_{5g})$ - так называемые «моды взаимодействия» [11], обладающие соответствующими свойствами симметрии. Q_1 называют полносимметричной модой, Q_2, Q_3 - тетрагональные моды (так, $Q_3 \neq 0$ соответствует тетрагональному искажению квазимолекулы вдоль одной из осей четвертого порядка), Q_4, Q_5, Q_6 - тригональные моды ($Q_4 = Q_5 = Q_6$ описывает искажение вдоль тригональной оси).

Анализ спектров поглощения в системах $KMgF_3:Ti^+$ и $KZnF_3:Ti^+$ показал, что в них преобладает взаимодействие с тригональными модами Q_4, Q_5, Q_6 [12]. Поэтому были исследованы минимумы функций $E_n(Q_4, Q_5, Q_6)$ на трехмерных подпространствах тригональных смещений. На рис. 5 изображено сечение эти адиабатических потенциалов плоскостью, приближенно соответствующей тригональному искажению центра ($Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0, Q_4 = Q_5 = Q_6$). Адиабатические потенциалы для кристалла $KZnF_3:Ti^+$ были рассчитаны с параметрами, полученными из анализа спектров поглощения [12]. Потенциалы четырех нижних состояний, связанных с невозмущенными термами $^3\Gamma_{1u}$ и $^3\Gamma_{4u}^*$, а также основного состояния $^1\Gamma_{1g}$ участвуют в формировании А полосы поглощения и соответствующих А' и А'' полос люминесценции.

Триплет $^3\Gamma_{4u}^*$ расщепляется в результате тригонального искажения на синглет и дублет, и минимальная энергия дублета при $Q = -0.67$ примерно соответствует абсолютному минимуму функции $E_A(Q_1, \dots, Q_6) \approx 5.88$ эВ. Нижняя часть верхней параболы (синглет) является не абсолютным минимумом, а седловой точкой. При возбуждении в А полосу поглощения заселяются состояния триплета $^3\Gamma_{4u}^*$ с энергиями вблизи E_A . В результате деформации возбужденного комплекса оптические центры переходят в точки вблизи

дублетного минимума адиабатических потенциалов ${}^3\Gamma_{4u}^*$ (переход в релаксированные возбужденные состояния, RES, происходит за времена порядка 10^{-12} сек; на рис. 5 он помечен пунктирной стрелкой).

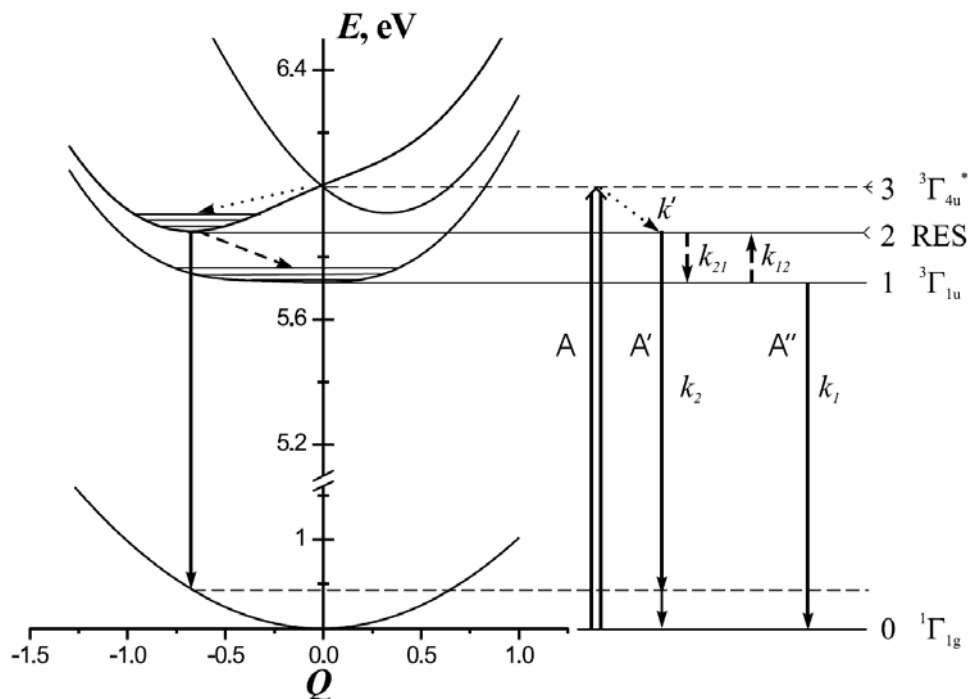


Рис. 5. Сечение адиабатических потенциалов регулярного центра Ti^+ в кристалле KZnF_3 и схематическое представление процессов, обуславливающих А полосу люминесценции

Релаксированные возбужденные состояния могут распадаться вследствие излучательных переходов в основное состояние, а также в результате безызлучательных переходов в другие минимумы адиабатических потенциалов (такие переходы изображены на рис. 5 штриховыми стрелками).

Таким образом, обосновывается возможность анализа кинетики люминесценции на основе трехуровневой модели (рис. 4), где второй возбужденный уровень - тригональный дублет, возникающий при расщеплении исходного кубического триплета ${}^3\Gamma_{4u}^*$. Расчетный интервал между возбужденными уровнями $\Delta E = E_A(Q_{\min}) - E_1 \approx 0.16$ эВ находится в удовлетворительном согласии с результатами эксперимента (0.146 эВ). Метастабильное состояние sp - конфигурации ${}^3\Gamma_{1u}$ обладает слабо выраженным минимумом энергии $E_1(Q=0) = 5.72$ эВ; при температурах ~ 100 К

(0.01 эВ) флуктуации деформации комплекса, ответственные за уширение линии запрещенного перехода ${}^3\Gamma_{lu} \rightarrow {}^1\Gamma_{lg}$, достигают значения $\sqrt{\langle Q^2 \rangle} \approx 0.4$, и бесфононная линия в спектре люминесценции не наблюдается.

Оптическая спектроскопия кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

В отличие от системы $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$, для кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ A_1 полоса люминесценции не наблюдалась. При $T=4.2$ К спектр люминесценции кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ (рис. 6) состоит из широкой электронно-колебательной полосы с $E_{\max}=5.91$ эВ, на коротковолновом краю которой наблюдается бесфононная линия малой интенсивности $E_{\max}=6.0307$ эВ, а также интенсивной бесфононной линии с $E_{\max}=5.8123$ эВ. Кинетика люминесценции во всем интервале температур одноэкспоненциальная. Время жизни люминесценции с $E_{\max}=5.8123$ эВ при $T=10$ К равно ~ 14 мс, а типичное значение времени жизни быстрой компоненты люминесценции при температуре $T \sim 10$ К меньше 10 нс [8].

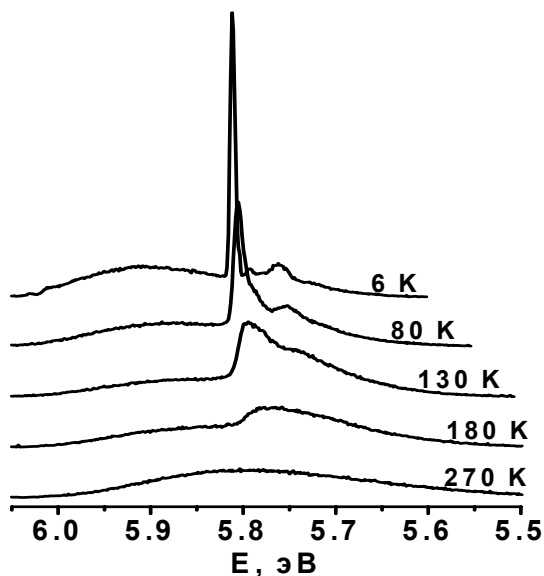


Рис. 6. Температурная зависимость спектра люминесценции кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

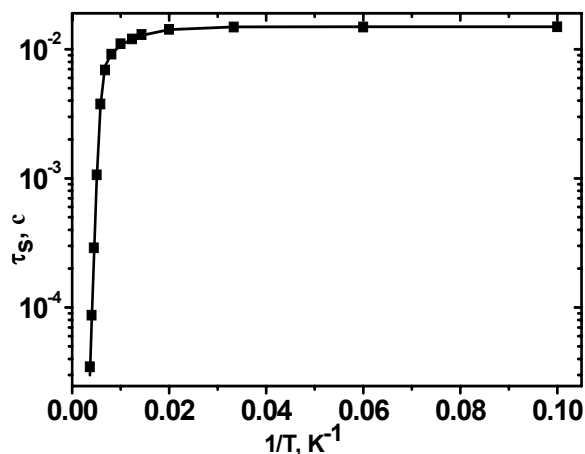


Рис. 7. Температурная зависимость времени жизни медленной компоненты люминесценции кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

Столь большая разница времен жизни позволила разделить полосы люминесценции, соответствующие переходам из состояний ${}^3\Gamma_{lu}$ и ${}^3\Gamma_{4u}^*$.

Бесфоновная линия соответствует медленной компоненте люминесценции, а широкая полоса – быстрой. Отношение интегральных интенсивностей быстрой и медленной компонент для кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ при $T=10\text{ K}$ составляет $I_{A'}/I_{A''} = 2.57$, что существенно отличается от аналогичной величины для изоструктурного KMgF_3 кристалла KZnF_3 .

Для анализа температурной зависимости времени жизни медленной компоненты люминесценции ионов Tl^+ (рис. 7) использовалась трехуровневая схема, как и в случае KZnF_3 , с дополнительным учетом ротационно-колебательного вклада в разрешение перехода из метастабильного состояния.

Таблица 2.

Параметры трехуровневой модели, полученные из температурных зависимостей времен жизни медленных компонент ($A' + A''$) и A_1 полос люминесценции кристалла $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$

Параметр	Значение
$k_{10} + k_{1d}, \text{c}^{-1}$	67 ± 1
K, c^{-1}	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^7$
$\Delta E, \text{мэВ}$	201 ± 2
$\eta\omega, \text{мэВ}$	26.0 ± 0.1
$\eta\Omega, \text{мэВ}$	13.8 ± 6.4
$k_2 = K \cdot I_f/I_s, \text{c}^{-1}$	10^8

Полученные экспериментальные результаты объяснены в рамках кластерной модели. Для подтверждения справедливости исходного предположения о кубическом окружении примесного иона Tl^+ в кристаллах KZnF_3 и KMgF_3 были проведены исследования ЭПР кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$.

ЭПР кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^{2+}$

Ион Tl^+ имеет электронную конфигурацию $6s^2$. В химических соединениях таллий встречается в двух валентных состояниях – Tl^+ (электронная конфигурация $5d^{10}6s^2$) и Tl^{3+} ($5d^{10}$). Природный таллий состоит из двух изотопов ^{203}Tl и ^{205}Tl с естественным содержанием 29.5% и 70.5%,

соответственно. Оба изотопа имеют одинаковый ядерный спин $I = 1/2$ и близкие значения магнитных моментов ($\mu_{205\text{Tl}}/\mu_{203\text{Tl}}=1,0097$).

Парамагнитное двухвалентное состояние с электронной конфигурацией $5d^{10}6s^1$ (основное состояние $^2S_{1/2}$) получают при облучении кристаллов, активированных непарамагнитными ионами Tl^+ . Для ионов с неспаренным s -электроном (Tl^{2+}) характерно сильное контактное сверхтонкое взаимодействие между электронным и ядерным магнитными моментами (константа сверхтонкой структуры для свободного иона Tl^{2+} , обусловленная контактным взаимодействием, равна $A = 183.8$ ГГц). Уровни энергии основного состояния представляют собой синглет $F=0$, $m_F=0$ и триплет $F=1$, $m_F=1,0,-1$. Положение уровней энергии основного состояния описывается формулой Брейта-Раби [13].

Спектр ЭПР облученных при 77 К кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ наблюдался в диапазоне температур 30 – 120 К. Для необлученных образцов сигнал ЭПР центров Tl^{2+} не наблюдался.

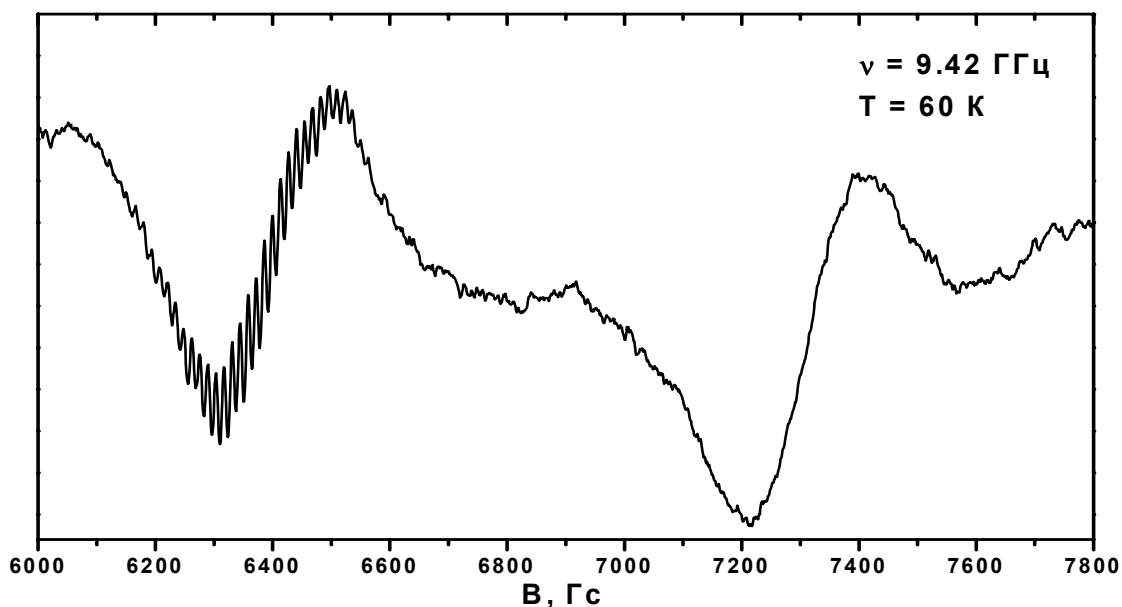


Рис. 8. Спектр ЭПР иона Tl^{2+} в кристалле $\text{KZnF}_3:\text{Tl}$ при $T = 60$ К, $H \parallel C_4$

В спектре ЭПР (рис. 8) при $B = 6396$ Гс и $B = 7312$ Гс имелись две линии, обязанные сверхтонким переходам изотопов двухвалентного таллия.

Вследствие близости магнитных моментов изотопического разрешения в спектрах ЭПР наблюдалось. Положение центров линий не зависело от ориентации кристаллов в магнитном поле. Это говорит о том, что компенсация избыточного заряда иона Tl^{2+} носит нелокальный характер; g -фактор и тензор сверхтонкой структуры изотропны и, в нашем случае, формула Брейта-Раби применима для расчетов. Рассчитанный параметр сверхтонкой структуры A для иона Tl^{2+} в кристалле $KZnF_3$ равен 142.2 ± 0.5 ГГц, значение g -фактора $g = 1.981 \pm 0.001$.

Зависимость положения уровней энергии от величины магнитного поля для иона Tl^{2+} в кристалле $KZnF_3$ показана на рис. 9. Стрелками показаны ЭПР переходы в X-диапазоне: слабополевой $F = 1, m_F = -1 \leftrightarrow F = 1, m_F = 0$ и сильнополевой переход $F = 1, m_F = 0 \leftrightarrow F = 1, m_F = 1$.

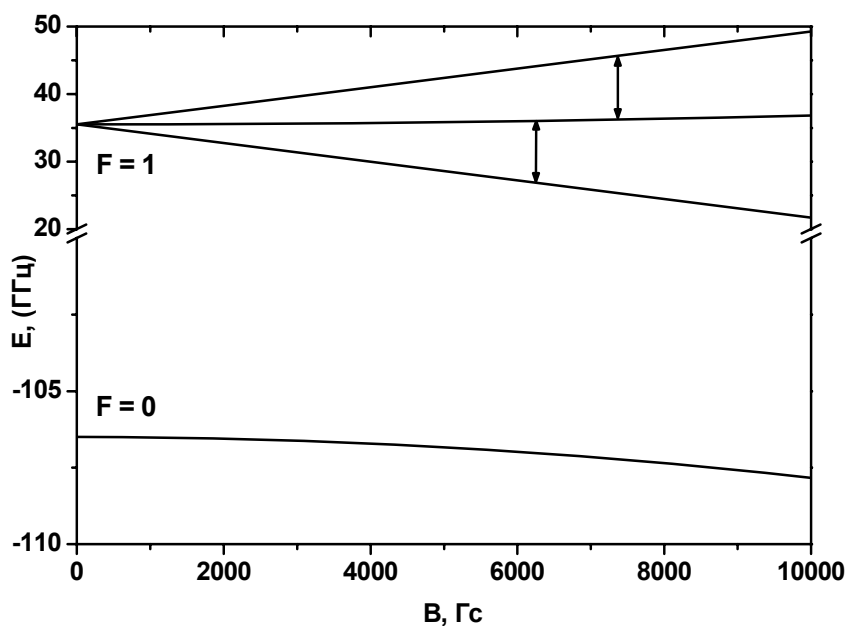


Рис. 9. Зависимость положения уровней энергии иона Tl^{2+} в кристалле $KZnF_3$ от величины магнитного поля

Расчет параметров спинового гамильтониана в кластерной модели, представляющей собой парамагнитный центр, окруженный ближайшими к нему лигандами (фторами), и моделирование суперсверхтонкой структуры

спектров ЭПР подтверждают предположение о кубическом 12-кратном окружении ионов Tl^{2+} в кристаллах $KZnF_3:Tl$.

В **четвертой главе** рассмотрены особенности оптических спектров ионов Pb^{2+} в кристалле $LiBaF_3$, имеющем структуру “антиперовскита”. В диапазоне энергий 6.6 – 1.4 эВ кристалл $LiBaF_3:Pb^{2+}$ имеет одну интенсивную полосу поглощения с $E_{max} = 6.34$ эВ (А полоса) при $T = 300$ К (рис.10).

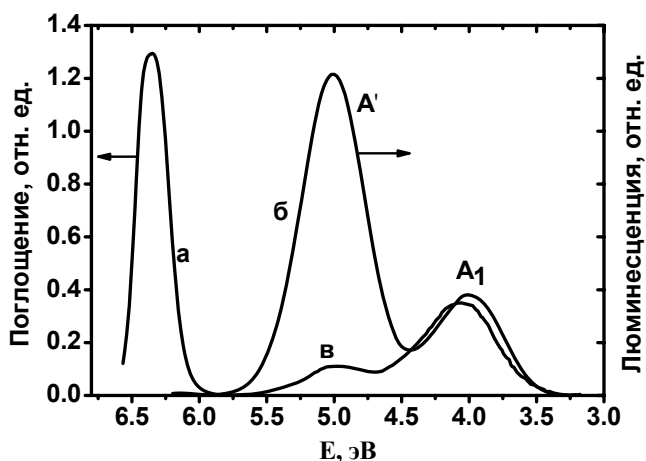


Рис. 10. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б, в) кристаллов $LiBaF_3:Pb^{2+}$ с концентрациями ионов Pb^{2+} 0.35 ат. % (б) и 0.03 ат. % (в), $E_{возб} = 6.2$ эВ, $T = 300$ К

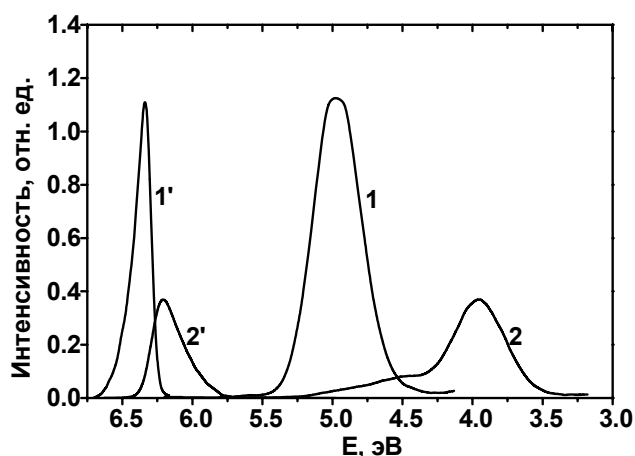


Рис. 11. Полосы люминесценции A' (1, $E_{возб} = 6.4$ эВ) и A_1 (2, $E_{возб} = 6.2$ эВ) кристалла $LiBaF_3:Pb^{2+}$ с концентрацией ионов Pb^{2+} 0.35 ат. % и соответствующие им полосы возбуждения люминесценции (1', $E_{рег} = 5.0$ эВ и 2', $E_{рег} = 4.0$ эВ), $T = 10$ К

В отличие от ионов Tl^{+} в кристаллах $KZnF_3$ и $KMgF_3$, дублетная структура этой полосы не была обнаружена, что находится в полном соответствии с данными работы [5]. Измерения, выполненные на двух образцах с концентрациями ионов Pb^{2+} 0.35 ат. % (б) и 0.03 ат. %, показали, что интенсивность A_1 полосы люминесценции примерно одинакова для обоих кристаллов, а интенсивность A' полосы пропорциональна концентрации ионов Pb^{2+} в кристалле. Это позволяет нам отнести A' полосу спектра люминесценции к ионам Pb^{2+} .

При понижении температуры значительных изменений спектра люминесценции не наблюдается. При $T = 10$ К обе A_1 и A' полосы остаются

бесструктурными, при этом максимумы полос сдвигаются в сторону более низких энергий (4.98 эВ и 3.96 эВ, соответственно), а ширина полос уменьшается (0.40 эВ и 0.37 эВ, соответственно, см. рис. 11). Интегральная интенсивность полос люминесценции от температуры не зависит. На рис. 11 также представлены спектры возбуждения A_1 и A' полос люминесценции при $T=10\text{K}$.

Для анализа температурной зависимости времени жизни τ_s медленной компоненты A' люминесценции было использовано выражение (1) со следующими значениями параметров модели:

$$k_1 = 1140 \pm 90 \text{ c}^{-1}, k_2 = (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}, \Delta E = 81 \pm 1 \text{ мэВ}. \quad (6)$$

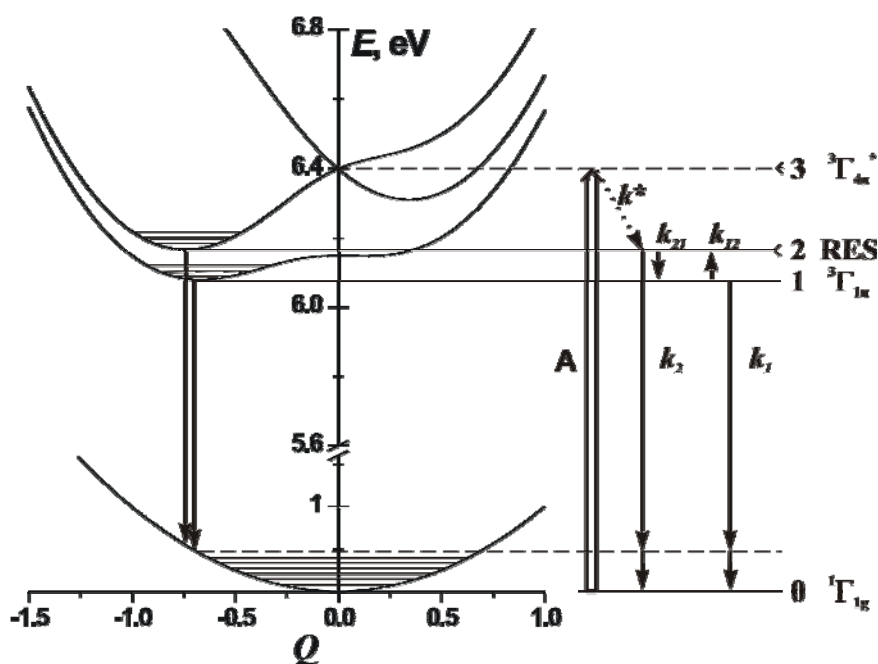


Рис. 12. Сечение адиабатических потенциалов регулярного центра Pb^{2+} в кристалле LiBaF_3 и схематическое представление процессов, обуславливающих А полосу люминесценции

На основании моделирования формы А полосы поглощения и с учетом данных [5] построены адиабатические потенциалы для основного $^1\Gamma_{1g}$ и двух нижних возбужденных состояний $^3\Gamma_{1u}$ и $^3\Gamma_{4u}^*$ в зависимости от величины тригонального искажения $Q = Q_4 = Q_5 = Q_6$ (рис. 12). Спектр А полосы

поглощения, полученный симуляцией методом Монте-Карло, для $T = 300$ К хорошо воспроизводит экспериментальный (рис. 13).

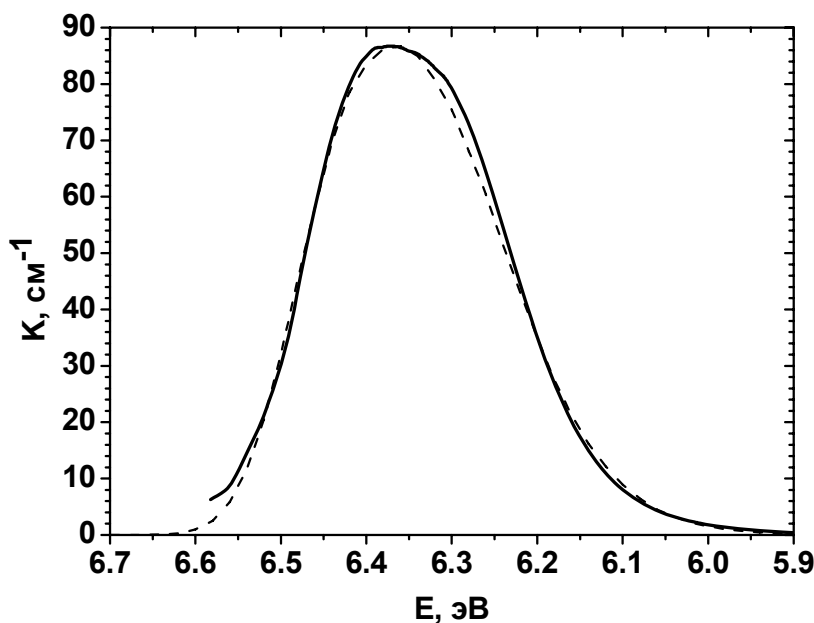


Рис. 13. Спектр поглощения кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ с концентрацией ионов Pb^{2+} 0.03 ат.%, (сплошная линия) и результат его моделирования методом Монте-Карло (штриховая линия), $T = 300$ К

Отсутствие характерной дублетной структуры А полосы, типичной для s^2 -ионов в кристаллах, является следствием более сильного взаимодействия электронных состояний примесного иона Pb^{2+} с полносимметричной модой Q_1 .

Основная отличительная черта наблюдаемых спектров кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ - большой стоксов сдвиг для А' полосы (1.33 эВ) по сравнению с соответствующим значением для кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ (0.52 эВ) и $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ (0.31 эВ). С другой стороны, похожая ситуация наблюдалась для систем $\text{BaF}_2:\text{Pb}^{2+}$ (стоксов сдвиг составляет 1.27 эВ) [4, 5]. Прямым следствием большой величины стоксова сдвига является факт отсутствия бесфононных линий в спектрах в области низких температур.

Относительно природы A_1 люминесценции мы можем утверждать только то, что эта полоса связана с ионами Pb^{2+} . В беспримесных кристаллах LiBaF_3 данная люминесценция не наблюдается. Более того, эта люминесценция возбуждается в том же диапазоне длин, что и А' люминесценция, и проявляет

тот же “красный сдвиг” максимума полосы с уменьшением температуры. Поэтому мы можем связать эту полосу с центрами Pb^{2+} , находящимися в некоторой ”дефектной” позиции. Другое возможное объяснение – экситонная люминесценция; основанием для такого предположения является факт наблюдения в том же энергетическом диапазоне люминесценции автолокализованных экситонов в беспримесных кристаллах LiBaF_3 (4 – 4.2 эВ, [2]).

ЭПР кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{3+}$

Природный свинец представляет собой смесь четырех изотопов, один из которых – ^{207}Pb – имеет ядерный спин $I=1/2$. Его естественная распространенность – 22,6 %. Парамагнитное трехвалентное состояние с электронной конфигурацией $5d^{10}6s^1$ (основное состояние $^2S_{1/2}$) получают при облучении кристаллов, активированных непарамагнитными ионами Pb . В трехсантиметровом ЭПР диапазоне для изотопа $^{207}\text{Pb}^{3+}$ возможно наблюдать следующие переходы: $(F=1, m_F=1) \leftrightarrow (F=1, m_F=0)$ и $(F=1, m_F=0) \leftrightarrow (F=1, m_F=-1)$. Кроме того, в спектрах ЭПР должен присутствовать переход от четных изотопов.

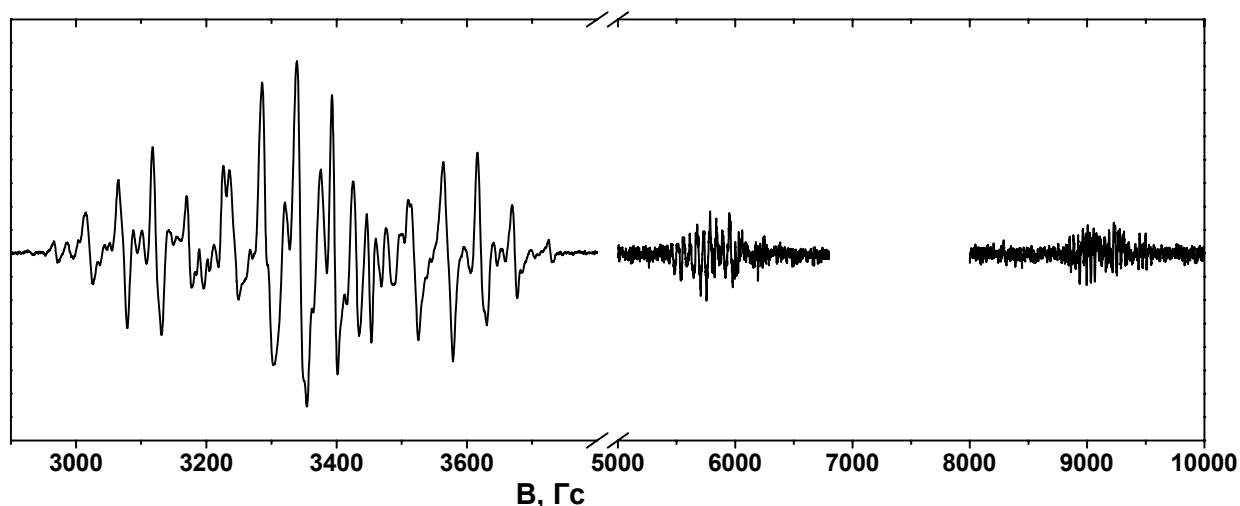


Рис. 14. Спектр ЭПР облученного кристалла $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}$, $T = 30 \text{ K}$, $H \parallel C_4$

В спектре ЭПР (рис. 14) в области $g=2$ наблюдалась группа интенсивных линий, принадлежащих четным изотопам свинца. Кроме того, в районе 5823 Гс и 9232 Гс имелись две группы линий, обязанные сверхтонким переходам изотопа $^{207}\text{Pb}^{3+}$. Положение центров групп не зависело от ориентации кристаллов в магнитном поле. Это говорит о том, что g -фактор и тензор сверхтонкой структуры изотропны. Рассчитанный параметр сверхтонкой структуры A для иона Pb^{3+} в кристалле LiBaF_3 равен 45.84 ± 0.05 ГГц, величина g -фактора $g = 1.996 \pm 0.001$.

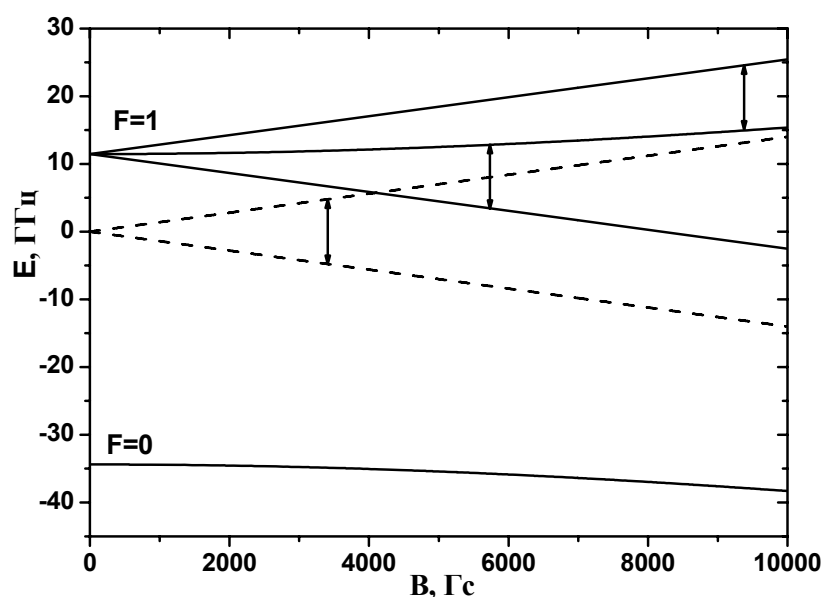


Рис. 15. Зависимость положения уровней энергии иона Pb^{3+} в кристалле LiBaF_3 от величины магнитного поля (сплошные линии – уровни энергии для изотопа ^{207}Pb , штриховые – уровни энергии для четных изотопов)

Зависимость положения уровней энергии от величины магнитного поля для иона Pb^{3+} в кристалле LiBaF_3 , построенная с параметрами, определенными из эксперимента, показана на рис. 15. Штриховой линией показан ход уровней энергии для четных изотопов.

Расчет параметров спинового гамильтониана в кластерной модели, представляющей собой парамагнитный центр, окруженный ближайшими к нему лигандами (фторами), и моделирование суперсверхтонкой структуры спектров ЭПР показали, что регулярные центры ионов свинца образуются при

замещении в решетке LiBaF_3 ионов Ba^{2+} , которые находятся в кубооктаэдрическом окружении.

В **заключении** диссертации сформулированы основные результаты:

1. Методами оптической спектроскопии исследованы фторидные кристаллы со структурой перовскита $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ и определены их спектрально-кинетические характеристики.

2. Установлено, что примесные ионы Tl^+ в кристаллах KMgF_3 , KZnF_3 и ионы Pb^{2+} в кристаллах LiBaF_3 занимают позиции с 12-кратным окружением из ионов фтора с кубической симметрией. На этой основе построена модель, использующая полуклассическую теорию колебаний решетки с учетом эффекта Яна-Теллера в возбужденной *6sр* электронной конфигурации. Определены параметры модели, построены адиабатические потенциалы, которые позволяют удовлетворительно описать положение полос поглощения и люминесценции, их структуру и температурную трансформацию, а также ряд кинетических характеристик.

3. Установлено, что в спектрах люминесценции кристаллов $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ за счет сверхтонкого взаимодействия и магнитных эффектов, обусловленных ротационными колебаниями комплексов $[\text{TlF}_{12}]$ и $[\text{PbF}_{12}]$, наблюдается запрещенный переход $^3\Gamma_{1u} \rightarrow ^1\Gamma_{1g}$.

4. Преобладающий вклад в электронно-колебательное взаимодействие связан с тригональными искажениями ближайшего окружения примесного иона. Большое значение константы связи с этими искажениями для центров ионов Pb^{2+} в кристаллах $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ по сравнению с $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ объясняет существенное отличие люминесцентных свойств этих систем.

5. Методом ЭПР исследованы парамагнитные центры ионов таллия (Tl^{2+}) в кристаллах KZnF_3 и ионов свинца (Pb^{3+}) в кристаллах LiBaF_3 . Изучена угловая зависимость спектров ЭПР и установлено, что тензор сверхтонкого взаимодействия и *g*-фактор изотропны. Результаты исследования спектров ЭПР подтвердили структурную модель примесных центров таллия и свинца в изученных кристаллах.

Полученные результаты позволяют предположить возможность использования этих систем в качестве активных сред перестраиваемых лазеров в УФ области спектра. В частности, низкоэнергетическая полоса поглощения кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ расположена в спектральной области, удобной для возбуждения эксимерным ArF лазером. Для окончательного решения вопроса о возможности получения лазерной генерации на кристаллах $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$, $\text{KZnF}_3:\text{Tl}^+$ и $\text{KMgF}_3:\text{Tl}^+$ необходимы дополнительные исследования процессов поглощения из возбужденных состояний, определение радиационной стойкости кристаллов, проведение экспериментов по получению лазерной генерации. Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при дальнейших исследованиях в этом направлении.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Митягин, М.В. Активные среды для перестраиваемых лазеров на основе хромсодержащих фторидов / М.В. Митягин, С.И. Никитин, Н.И. Силкин, А.П. Шкадаревич, Ш.И. Ягудин // Изв. АН СССР, сер.физ. -1990. – Т.54.№6. –С.1512-1516.
2. Nikl, M. Radiation damage processes in wide-gap scintillating crystals. New scintillation materials / M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova et. al. // Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) -1999. – Vol.78. – P. 471-478.
3. Seitz, F. Interpretation of the properties of alkali halide -thallium phosphors / F. Seitz // J. Chem. Phys. -1938.- Vol.6. - P. 150-162.
4. Архангельская, В.А. Поглощение и люминесценция ионов Pb^{2+} в кристаллах щелочноземельных фторидов / В.А. Архангельская, Н.Е. Лущик, В.М. Рейтеров, Х.А. Соовик // Оптика и спектроскопия – 1979. – Т.47. – С. 708-716.
5. Babin, V. The role of Pb^{2+} as a sensitizer for Gd^{3+} – Eu^{3+} downconversion couple in fluorides / V. Babin, K. D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink // Radiat. Meas. - 2004. – Vol.38. – P. 767-770.

6. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. A. - 1976. –Vol.32 – P. 751-767.
7. Tsuboi T. Optical studies of s^2 -ion dimer centers in alkali halide crystals / T. Tsuboi, P W M Jacobs // -1991. Vol.52.N1 - P.69-80.
8. Jacobs, P W M. Alkali halide crystals containing impurity ions with the ns^2 ground-state electronic configuration / P W M Jacobs // J. Phys. Chem. Solids – 1991. – Vol.52. – P. 35-67.
9. Ranfagni, A. The optical properties of thallium-like impurities / A. Ranfagni, P. Mugnai, M. Bacci, G. Viliani // Adv. Phys -1983. – Vol.32. – P. 823-905.
10. Asano, S. Effet du champ magnetique sur la luminescence de l'ion Pb^{2+} dans les luminophores CaO, CaS, CaSe et MgS / S. Asano, N. Yamashita // Phys. Stat. Sol. B. -1981. Vol.108. -P. 549-558.
11. Toyozawa, Y. Dynamical Jahn-Teller Effect in Alkali Halide Phosphors Containing Heavy Metal Ions / Y. Toyozawa, M. Inoue // J. Phys. Soc. Japan -1966. –Vol.21. –P. 1663-1679.
12. Aminov, L.K. Optical absorption of $KZnF_3:Ti^+$ and $KMgF_3:Ti^+$ / L.K. Aminov, A.V. Kosach, S.I. Nikitin et. al. // J. Phys.: Condens. Matter -2001. Vol.13. - P. 6247-6258.
13. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. –Т.1. -651с.; 1973. –Т.2. -349с.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО
В РАБОТАХ:**

1. Photoluminescence of $KZnF_3:Ti^+$ and $KMgF_3:Ti^+$ crystals / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov and R.V. Yusupov // J. Phys.: Condens. Matter -2002. –Vol.14. - P.13835-13856.

2. Optical Studies of Pb^{2+} ions in LiBaF_3 crystal / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov, R.V. Yusupov, R.Yu Abdulsabirov and S.L. Korableva // J. Phys.: Condens. Matter -2006. –Vol.18. -P.4985-4993.
3. EPR of Pb^{3+} ion in LiBaF_3 crystals / L.K. Aminov, D.G. Zverev, G.V. Mamin, S.I. Nikitin, R.V. Yusupov and A.A.Shakhov // Appl. Magn. Reson. -2006. – Vol.30. -P.175-184.
4. Люминесценция ионов Tl^+ в кристаллах KMgF_3 / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // VI Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», сборник статей, Казань, 2002, С.373-380.
5. Оптические и ЭПР исследования кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ / Абдулсабиров Р.Ю., Аминов Л.К., Зверев Д.Г., Кораблева С.Л., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // VIII Молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», сборник статей, Казань, 2004, С.153-159.
6. Люминесценция ионов Tl^+ в кристаллах KZnF_3 и KMgF_3 / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы III Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 14 – 15 февраля 2003 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2003.- С. 94.
7. Люминесценция ионов Pb^{2+} в кристаллах KMgF_3 и LiBaF_3 / Аминов Л.К., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 16 – 17 марта 2004 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2004.- С. 85.
8. Исследование энергетической структуры примесных центров s^2 -ионов в кристаллах фторидных перовскитов / Шахов А.А. // Тезисы V Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-

образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии XXI века», Казань, 26 – 27 апреля 2005 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2005.- С. 83.

9. Оптические и ЭПР исследования кристаллов $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ / Абдулсабиров Р.Ю., Аминов Л.К., Зверев Д.Г., Кораблева С.Л., Никитин С.И., Силкин Н.И., Шахов А.А., Юсупов Р.В. // Тезисы юбилейной конференции физфака КГУ, Казань, 10 ноября 2004 г.- Казань: Изд-во КГУ.- 2004.- С. 58.
10. On luminescence of the $\text{LiBaF}_3:\text{Pb}^{2+}$ / L.K. Aminov, S.I. Nikitin, N.I. Silkin, A.A. Shakhov, R.V. Yusupov, R.Yu Abdulsabirov and S.L. Korableva // Тезисы XII Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Екатеринбург, 22-25 сентября 2004 г. - С.138.